

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-196437

(43)Date of publication of application : 15.07.1994

(51)Int.Cl.

H01L 21/28

H05H 1/46

(21)Application number : 04-345796

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 25.12.1992

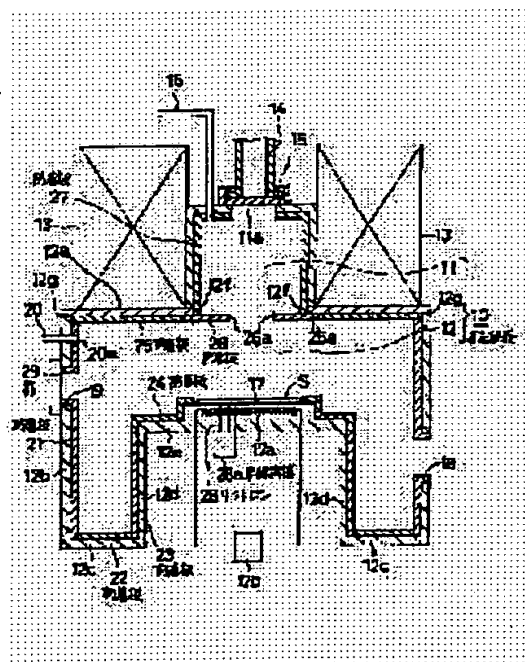
(72)Inventor : ENOMOTO MASAYUKI  
KOBAYASHI SHIGEKI

## (54) TITANIUM OR TITANIUM COMPOUND THIN FILM FORMING DEVICE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To suppress the contamination of wafer by heavy metal, and also to suppress the corrosion of a reaction container by reaction gas by a method wherein a part formed of Ti or a Ti alloy or a part on the surface of which a Ti compound is flame-sprayed, is used as the component part in the reaction container.

**CONSTITUTION:** This thin film forming device is composed of a reaction container 10, consisting of a plasma growth chamber 11 and a reaction chamber 12, an exciting coil 13, and a waveguide 14 through which a microwave is introduced into a plasma growth chamber 11. The reaction container 10 is formed of stainless steel. Adhesion-preventing plates 21 to 27 are formed of Ti or a Ti alloy of 1 to 3mm in thickness. In this thin film forming device, as the parts made of Ti or a Ti alloy or the parts on which a Ti compound is flame-sprayed, are used as the component part, the element to be discharged is the same substrate as the film-forming substance even when the above-mentioned component part is subjected to sputtering. As a result, wafers can be prevented from being contaminated by heavy metal.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.09.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-196437

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 7 月15日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 L 21/28

H 0 5 H 1/46

識別記号

3 0 1 R 7376-4M

9014-2G

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-345796

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 12 月25日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号

(72) 発明者 榎本 正幸

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号

住友金属工業株式会社内

(72) 発明者 小林 茂樹

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号

住友金属工業株式会社内

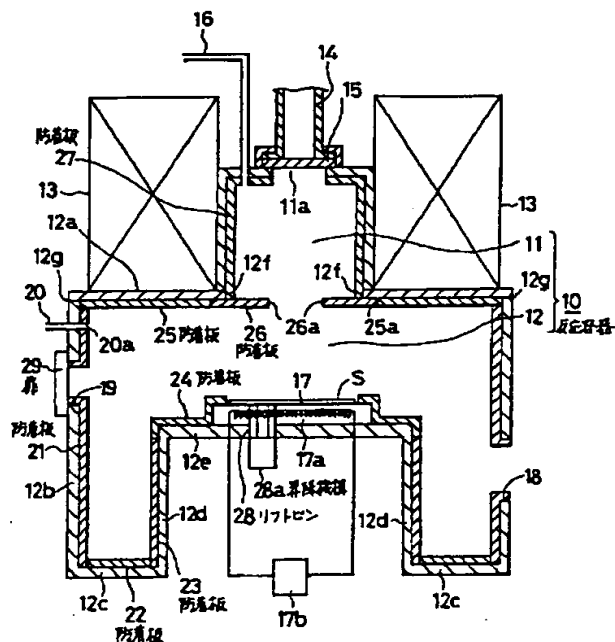
(74) 代理人 弁理士 井内 龍二

(54) 【発明の名称】 チタンまたはチタン化合物の薄膜形成装置

(57) 【要約】

【構成】 プラズマによって試料を処理する反応容器 10 を備えた T i または T i 化合物の薄膜形成装置において、反応容器 10 内の防着板 21 ~ 27 に T i、T i 合金で形成されたものあるいは T i 化合物が表面に溶射されたものを用いている T i または T i 化合物の薄膜形成装置。

【効果】 防着板 21 ~ 27 がスパッタ作用を受けた場合、放出される元素が成膜物質と同一物質であるため、ウエハが重金属により汚染されることを防止することができる。また、防着板 21 ~ 27 は塩化物等の腐食性ガスに対する耐食性を有するため、防着板 21 ~ 27 はもとより反応容器 10 が反応ガスによって腐食されるのを抑制することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマによって試料を処理する反応容器を備えたチタンまたはチタン化合物の薄膜形成装置において、前記反応容器内の構成部品としてチタン、チタン合金で形成された部品あるいはチタン化合物が表面に溶射された部品を用いていることを特徴とするチタンまたはチタン化合物の薄膜形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はチタンまたはチタン化合物の薄膜形成装置に関し、より詳細にはバリアメタル用薄膜としてチタンまたはチタン化合物を形成する場合に用いられる薄膜形成装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 L S Iのコンタクト部は下地に基板表面の拡散層を有しており、コンタクトホールを介してA l (アルミニウム) 等を用いて形成された配線と接続されている。しかし、L S Iの微細化、高集積化が進むにしたがって拡散層が浅くなり、この浅い拡散層にA lスパイクが生じて接合を破壊したり、あるいはコンタクトホール底部にS i (シリコン) が析出してコンタクト抵抗が増大する等の問題が生じている。

【0003】 これらの問題を解決するため、A l中に0.5~2%程度のS iを混入させたA l合金を用いて電極配線が形成されている。しかし最近ではコンタクトホール径がより一層小さくなり、これらA l合金を用いてもS iの析出を防止するには不十分になってきている。

【0004】 そこで、A l合金とS i基板との間に、バリアメタルと呼ばれる拡散防止用の薄膜を形成することが試みられている。このバリアメタルとしては電気抵抗が小さく、化学的に安定したT i N (窒化チタン) 膜が注目されている。また、このT i N膜はS i拡散層とのコンタクト抵抗値が大きいので、T i N膜を形成する前に予めT i (チタン) 等を用いた下地膜を形成することも試みられている。

【0005】 半導体ウエハ (以下、ウエハと記す) 上にT iまたはT i N等のチタン化合物を成膜する方法としては、スパッタ法、L P C V D (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 法、アークプラズマジェット法が考えられる。しかしスパッタ法によるT i膜の成膜は、ステップカバレッジ (段差被覆性) が悪く、コンタクトホールが微細化してアスペクト比が大きくなると、コンタクトホール底部にほとんど成膜されないという問題があり、微細化するL S Iにスパッタ法を適用することは困難である。またL P C V D法による成膜は、一般にステップカバレッジが良いので、T i N膜に関する研究は行われているが、T i N膜の形成には高エネルギーを必要とするため、T i膜の成膜に適用することは困難である。またアークプラズマジェット法によるT i膜の成膜は、2000℃を超える高温処理を必要とするため、L

S Iの製造工程に組み入れることは不可能である。このため、減圧下での高エネルギー電子の衝突により、比較的低温で分解・還元反応が促進されるプラズマ処理装置を用いたT i膜あるいはT i N膜の成膜方法が提案されている。

【0006】 しかし、プラズマ処理装置を用いてウエハ上に薄膜を形成する場合、ウエハのみならず反応室内の壁面にも薄膜が形成され、この堆積した薄膜が剥離してウエハ上にパーティクルとして付着するため、配線のショートを引き起こしたり、電気的特性を劣化するおそれがあった。

【0007】 従来、一般に反応室内の壁面に付着堆積した反応生成物が剥離してパーティクルが発生するのを防止するために、反応室内の壁面全体を覆う脱着可能な防着板を配設し、一定時間成膜処理を施す毎に、前記防着板を取り外して洗浄を行っている。この防着板には、ステンレス鋼板あるいは石英板が使用されている。

【0008】 また従来のプラズマ処理装置における反応容器は、通常ステンレス鋼板を用いて形成されており、プラズマの発生に伴って反応容器がスパッタ作用を受けるため、放出されたN i (ニッケル)、F e (鉄)、M n (マンガン)、C r (クロム) 等の素材元素によりウエハが汚染されるという問題があった。さらに、反応容器に塩化物等の腐食性ガスを導入する場合、反応容器が腐食されるという問題があった。これ等の問題に対処するため、反応容器におけるプラズマ生成室の内壁面に成膜物質と同一物質の被膜が形成された装置が用いられている (特開平2-21598号公報)。

【0009】 図3は上記公報記載のプラズマ処理装置を概略的に示した断面図であり、図中31はプラズマ生成室を示している。プラズマ生成室31はステンレス鋼板を用いて形成されており、プラズマ生成室31上部壁の略中央部にはマイクロ波を導入するためのマイクロ波導入部33が形成され、プラズマ生成室31上部壁には第1のガス導入管34と第2のガス導入管35とが接続され、プラズマ生成室31の外周には磁界発生用の励磁コイル36が配設されている。またプラズマ生成室31の下方には反応室37が形成されており、反応室37とプラズマ生成室31とは仕切り板38によって仕切られ、仕切り板38の略中央部にはプラズマ引き出し窓39が形成されている。反応室37の一側壁にはシャッター支持棒40aが出入可能に支持され、シャッター支持棒40aの先端にはプラズマ引き出し窓39の口径より大きい外径を有するプラズマ封止用シャッター40が形成されている。そしてシャッター支持棒40aの入出操作を行うことにより、プラズマ封止用シャッター40がプラズマ引き出し窓39を封止し、あるいは図中点線で示したように反応室37の上方角部に収納されるようになっている。反応室37の一側壁には第3のガス導入管41が接続され、反応室37の底部には排気系 (図示せず)

3

に連通している排気管 4 2 が接続されている。反応室 3 7 におけるプラズマ引き出し窓 3 9 と対向する側には図示しない試料台が配設されており、試料に薄膜を形成させる場合、この試料台上に試料 S (図示せず) が載置されるようになっている。

【0010】このように構成された装置を用いて試料に薄膜を形成する場合、前処理として、まず排気系を操作してプラズマ生成室 3 1 内及び反応室 3 7 内を減圧する。次にシャッター支持棒 4 0 a を反応室 3 7 内に進入させ、プラズマ引き出し窓 3 9 をプラズマ封止用シャッター 4 0 で封止し、第 2 のガス導入管 3 5 から成膜に用いられるものと同一の原料ガスを供給してプラズマ生成室 3 1 内に封入する。次にマイクロ波導入部 3 3 からマイクロ波を導入すると共に励磁コイル 3 6 を励磁し、原料ガスを励起してイオン化させることによりプラズマ引き出し窓 3 9 上面とプラズマ生成室 3 1 内の全面とを成膜物質 4 3 でコーティングする。次にシャッター支持棒 4 0 a をプラズマ生成室 3 1 外へ引き出し、プラズマ封止用シャッター 4 0 をプラズマ生成室 3 1 の上方角部に収納して前処理を終了する。

【0011】この後、試料を試料台上に載置し、排気系を操作してプラズマ生成室 3 1 内及び反応室 3 7 内を減圧し、第 1 のガス導入管 3 4 からプラズマ生成室 3 1 内に Ar (アルゴン)、H<sub>2</sub> (水素) 等の混合ガスを供給し、第 3 のガス導入管 4 1 から反応室 3 7 内に原料ガスを供給する。次にマイクロ波導入部 3 3 からマイクロ波を導入すると共に励磁コイル 3 6 を励磁し、原料ガスを励起してイオン化し、プラズマを生成させる。すると、このプラズマはプラズマ引き出し窓 3 9 を通過し、発散磁界により加速されて反応室 3 7 内に導かれ、試料台上に載置された試料の表面には薄膜が形成される。この場合、成膜物質 4 3 がスパッタ作用を受けてガスを放出するが、このガスは成膜物質と同一物質なので試料を汚染することはない。またガスによるプラズマ生成室 3 1 室壁の腐食も軽減される。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上記した一般的なプラズマ処理装置を用いて Ti または Ti 化合物の薄膜を形成する場合、反応室の内壁に反応生成物が付着し、この反応生成物が剥離してウエハ上にパーティクルとして付着し易いため、配線のショートを引き起こしたり、電気的特性を劣化するという課題があった。また、前記反応室とプラズマ生成室とを含む前記反応容器がステンレス鋼板を用いて形成されているため、プラズマの発生に伴って前記反応容器がスパッタ作用を受け、放出された Ni、Fe、Mn、Cr 等の素材元素によりウエハが汚染されるという課題があった。また、塩化物等の反応ガスを導入すると前記反応容器が腐食し易いという課題があった。

【0013】また、前記反応室の内壁に脱着可能に構成

4

されたステンレス鋼製の防着板を配設した場合、パーティクルの発生は抑制されるが、前記した場合と同様に、プラズマの発生に伴って前記防着板がスパッタ作用を受け、ウエハが汚染されるという課題があり、また塩化物等の反応ガスにより前記防着板が腐食され易いという課題があった。

【0014】また、前記反応容器の内壁に脱着可能に形成された石英製の防着板を配設した場合、パーティクルの発生を完全には抑制することができず、かつ石英が破損し易いため、取り扱いが困難であるという課題があった。

【0015】また、プラズマ生成室 3 1 の内壁面に成膜物質 4 3 と同一物質の被膜が形成された装置の場合、パーティクルの発生を抑制することができないという課題があり、また前処理としての前記被膜形成に多くの作業時間を要するという課題があった。

【0016】本発明はこのような課題に鑑みなされたものであり、パーティクルの発生を抑制することができ、またウエハが重金属により汚染されるのを抑制することができ、さらには反応容器が反応ガスにより腐食されるのを抑制することができる Ti または Ti 化合物の薄膜形成装置を提供することを目的としている。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明に係る Ti または Ti 化合物の薄膜形成装置は、プラズマによって試料を処理する反応容器を備えた Ti または Ti 化合物の薄膜形成装置において、前記反応容器内の構成部品として Ti、Ti 合金で形成された部品あるいは Ti 化合物が表面に溶射された部品を用いていることを特徴としている。

【0018】

【作用】本発明に係る Ti または Ti 化合物の薄膜形成装置によれば、反応容器内の構成部品が Ti または Ti 合金を用いて形成されているので、前記構成部品がスパッタ作用を受けた場合、放出される元素が成膜物質と同一物質であるため、ウエハが重金属により汚染されることはない。また、前記構成部品は塩化物等の腐食性ガスに対する耐食性を有するため、前記構成部品はもとより前記反応容器が反応ガスによって腐食されるのが抑制されることとなる。

【0019】

【実施例及び比較例】以下、本発明に係る Ti または Ti 化合物の薄膜形成装置の実施例を図面に基づいて説明する。図 1 は実施例に係る Ti または Ti 化合物の薄膜形成装置を概略的に示した断面図である。この薄膜形成装置は、プラズマ生成室 1 1 と反応室 1 2 とからなる反応容器 1 0 と、プラズマ生成室 1 1 の周囲に配設されて直流電源 (図示せず) が接続された励磁コイル 1 3 と、マイクロ波発振器 (図示せず) から発振されたマイクロ波をプラズマ生成室 1 1 に導入する導波管 1 4 を含んで

5

構成されており、反応容器10はステンレス鋼を用いて形成されている。略円筒形状に形成されたプラズマ生成室11における上部壁の略中央部にはマイクロ波を導入するための第1の開口部11aが形成され、開口部11a上面には石英ガラス等を用いて形成されたマイクロ波導入窓15が配設されており、またプラズマ生成室11上部壁には第1のガス導入管16が接続されている。

【0020】プラズマ生成室11の下方には反応室12が形成されており、反応室12は上部壁12a、側壁12b、底部壁12c、試料台側壁12d及び試料台支持壁12eにより囲まれている。反応室12の上部壁12aの中央部には第2の開口部12fが形成され、反応室12とプラズマ生成室11とは連通している。側壁12b下部には排気装置(図示せず)が接続された排気口18が形成され、側壁12b上部には第2のガス導入管20が接続されている。また反応室12の側壁12b中間部には試料Sを搬送するための搬送口19が形成されており、搬送口19は扉29により封止されている。試料台支持壁12e上には試料Sを載置するための試料台17が配設されている。試料台17内にはヒータ17aが配設され、ヒータ17aには電源17bが接続されており、電源17bを操作することにより、試料Sが所要温度に加熱されるようになっている。さらに試料台17には試料Sを試料台17から離脱させるためのリフトピン28が配設されており、リフトピン28にはこれを駆動する昇降機構28aが接続されている。

【0021】図中21~27は厚さが1~3mmのTiまたはTi合金を用いて形成された防着板を示している。防着板21は反応室12の側壁12b内周面全体を覆う形状に形成されており、防着板21には反応室12の排気口18、搬送口19、ガス導入管20が形成されている。防着板22は反応室12の底部壁12c上面全体を、また防着板23は反応室12の試料台側壁12d外周面全体をそれぞれ覆う形状に形成されており、防着板24は反応室12の試料台支持壁12e及び試料台17側面を覆い、かつ試料Sを囲む形状に形成されている。防着板25の中央部には開口部25aが形成されている。防着板26は防着板25の開口部25aと略同一の外径を有する形状に形成され、プラズマ生成室11と反応室12とを仕切る機能を有しており、この中央部にはプラズマ引き出し窓26aが形成されている。さらに防着板27はプラズマ生成室11の側壁全面及び上部壁全面を覆う形状に形成されている。そして防着板21、22、23、25、26は、TiまたはTi合金で形成されたボルト(図示せず)を用い、反応室12の側壁12b、底部壁12c、試料台側壁12d、上部壁12aの各面にそれぞれ密接状態に装着されている。また防着板24は試料台17上に密接して配置され、防着板27はプラズマ生成室11壁面に密接した状態に保持されている。

6

【0022】このように構成された装置を用いて試料Sの表面にTiの薄膜を形成する場合、まず排気装置を作動させてプラズマ生成室11内及び反応室12内を減圧し、第1のガス導入管16からプラズマ生成室11内にAr、H<sub>2</sub>等のガスを供給し、第2のガス導入管20から反応室12内にTiCl<sub>4</sub>ガスを供給する。同時に電源17bを操作してヒータ17aに通電し、試料Sを所定温度に加熱する。次にマイクロ波発振器から導波管14を介してマイクロ波をプラズマ生成室11に導入すると共に、励磁コイル36を励磁し、Ar等のガスを励起してイオン化し、プラズマを生成させる。すると、このプラズマはプラズマ引き出し窓26aを通過し、発散磁界により加速されて反応室12内に導かれ、試料台17上に載置された試料Sの表面にTiの薄膜が形成される。TiNの薄膜を形成する場合、第1のガス導入管からAr、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等のガスを供給し、第2のガス導入管からTiCl<sub>4</sub>ガスを供給する。

【0023】また、パーティクルの剥離を防止するために防着板21~27を交換または洗浄する場合、反応室12を結合面12gにおいて分割し、ボルトを外して防着板21~27を取り出す。

【0024】以下に、実施例に係る装置を用いて試料S表面にTiN薄膜を形成した場合における試料Sの重金属汚染の度合いを測定した結果について説明する。測定条件は、防着板21~27として板厚が略2mmの純Ti(99.5%)板を用い、防着板締め付け用ボルトとして純Ti製のものを用い、試料台17を略600℃に加熱した。また測定は防着板21~27に反応生成物が付着していないとき、反応生成物が0.3μm付着したときにそれぞれ行なった。また比較例として防着板及び防着板締め付け用ボルトがステンレス鋼のものを用いた。

【0025】図2は重金属汚染の度合いを全反射蛍光X線を用いて測定した結果を示したグラフであり、(a)は実施例の装置を用いた場合、(b)は比較例の装置を用いた場合をそれぞれ示している。この結果から明らかに、防着板としてステンレス鋼を用いた場合、Ni、Fe、Cr、Mnによる金属汚染が著しいが、Tiを用いた実施例の場合は金属による汚染を防止することができた。

【0026】また実施例の装置を用いた場合、防着板21~27の洗浄を容易に行なうことができ、したがってパーティクルの発生を防止することができ、また反応容器10の腐食を軽減することができた。

【0027】上記したように本実施例に係るTiまたはTi化合物の薄膜形成装置では、反応容器10内がTiまたはTi合金を用いて形成された防着板21~27により覆われているので、これら防着板21~27に反応生成物が付着した場合、これら防着板21~27を取り外して洗浄することにより、反応生成物が剥離してパーティクルが発生するのを抑制することができる。また、

これら防着板21～27がスパッタ作用を受けた場合、放出される元素が成膜物質と同一物質であるため、ウエハが重金属により汚染されるのを防止することができる。また、防着板21～27は塩化物等の腐食性ガスに対する耐食性を有しており、反応容器10が反応ガスによって腐食されるのを抑制することができる。また、防着板21～27は所定の板厚を有しているため、スパッタ作用を受けても消耗が少なく、長期間使用することができ、破損するおそれがないため、容易に取扱うことができ、また反応容器10に簡単に取り付け取り外しができるため、前処理に要する作業時間を短縮することができる。

【0028】本発明においては、TiまたはTi合金で形成されているのは防着板であるが、これ以外にもリフトピン28、昇降機構28a、扉29または反応容器12の壁面自体をTiまたはTi合金で形成することにより、さらに重金属汚染及び腐食の問題を解決することができる。

【0029】また別の実施例として、防着板等をTiまたはTi合金で形成する代わりに表面にチタニア等のTi化合物を溶射したものを用いてもよい。

【0030】また特にチタニア等のTi化合物を用いた場合には、NF<sub>3</sub>等のフッ素系ガスによるクリーニングにおいても腐食せずに安定である。

【0031】また反応室12下方はプラズマ照射が少なく、スパッターされてもスパッターされたものが試料S上に付着する確率が低いため、反応室12下方に配設された防着板12c、12dは、ステンレス鋼製のものを用いても実施例の場合と略同様の効果を得ることができ

る。

#### 【0032】

【発明の効果】以上詳述したように本発明に係るTiまたはTi化合物の薄膜形成装置にあつては、反応容器内の構成部品としてTi、Ti合金で形成された部品あるいはTi化合物が表面に溶射された部品を用いているので、前記構成部品がスパッタ作用を受けた場合、放出される元素が成膜物質と同一物質であるため、ウエハが重金属により汚染されることを防止することができる。また、前記構成部品は塩化物等の腐食性ガスに対する耐食性を有するため、前記構成部品はもとより前記反応容器が反応ガスによって腐食されるのを抑制することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るチタンまたはチタン化合物の薄膜形成装置の実施例を概略的に示した断面図である。

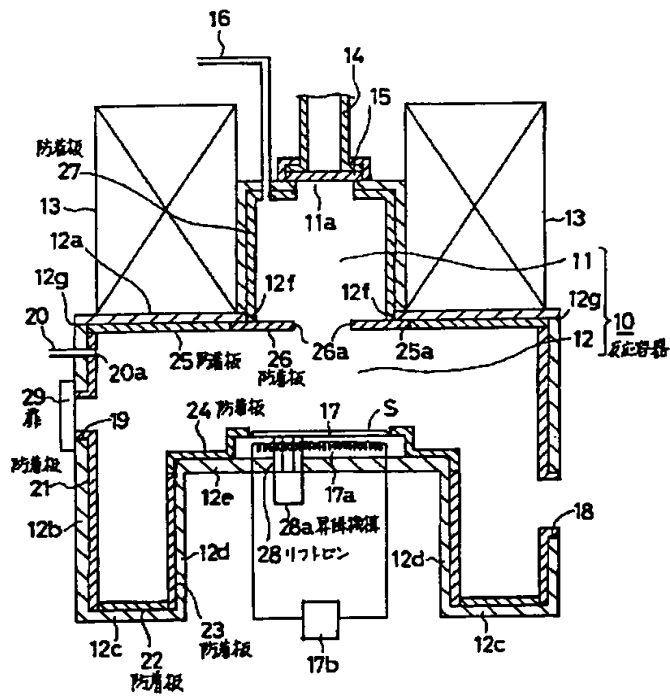
【図2】重金属汚染の度合いを全反射蛍光X線を用いて測定した結果を示したグラフであり、(a)は実施例の装置を用いた場合、(b)は比較例の装置を用いた場合である。

【図3】ウエハの重金属汚染及び反応容器の腐食を防止するための従来のプラズマ処理装置を概略的に示した断面図である。

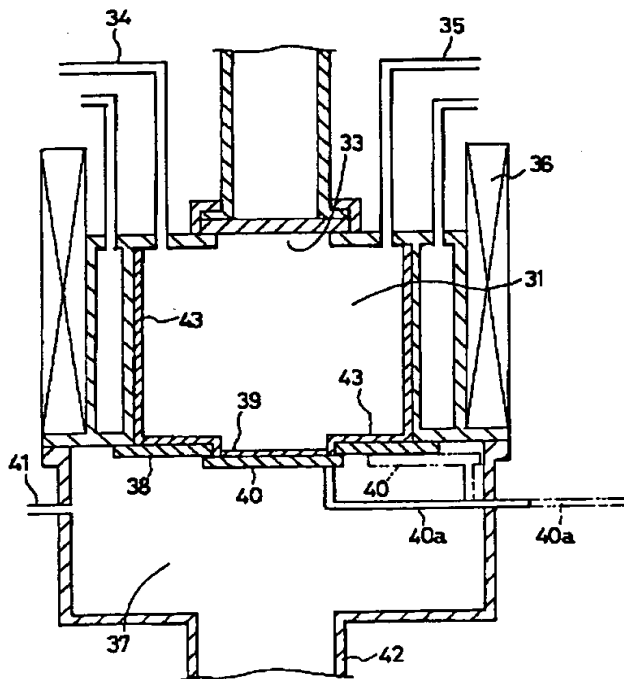
#### 【符号の説明】

- |                      |       |
|----------------------|-------|
| 10                   | 反応容器  |
| 21、22、23、24、25、26、27 | 防着板   |
| 28                   | リフトピン |
| 28a                  | 昇降装置  |
| 29                   | 扉     |

【図1】



【図3】



【図2】

